

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91:546.96:548.736

СТРОЕНИЕ $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ — ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА ГИДРОКСОНИТРОТРИАММИННИТРОЗОРУТЕНИЯ(II) С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ© 2009 В.А. Емельянов^{1,2*}, Е.В. Кабин², И.А. Байдина¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 2 июля 2008 г.

Методом РСА установлено строение продукта, образующегося при кипячении $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)(\text{OH})\text{Cl}]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в 3 М HNO_3 . Кристаллы относятся к моноклинной сингонии, кристаллографические данные $\text{H}_{11}\text{ClN}_6\text{O}_8\text{Ru}$: $a = 13,7924(4)$, $b = 6,9114(2)$, $c = 12,3577(4)$ Å, $\beta = 111,863(1)^\circ$, $V = 1093,27(6)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,185$ г/см³, пр. гр. *Cc*. Структура построена из комплексных катионов $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ и анионов NO_3^- . Соединение исследовано методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: рутений, нитрозокомплексы, аминоккомплексы, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия.

Наличие большого количества радиогенного рутения в азотнокислых растворах отходов переработки облученного ядерного топлива (от 0,7 до 29,4 г/л [1]) позволяет рассматривать эти отходы как достаточно перспективный источник этого ценного металла. Значительную долю рутения в таких растворах, отличающихся весьма сложным элементным составом, составляют нитронитрозокомплексы [2]. Фундаментальная информация о превращениях модельных нитрокомплексов рутения в азотнокислых растворах, составе и строении образующихся комплексных форм, поможет в разработке эффективных методов его извлечения [3] из отходов отработанного ядерного топлива.

Цель настоящей работы — установление строения продукта взаимодействия хлорида гидроксонитротриамминнитрозорутения с азотной кислотой методом РСА.

Экспериментальная часть. Нитрат 2-хлоро-6-аква-3,4,5-триаммин-1-нитрозорутения(II) $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ получен нами по следующим методикам.

1. К навеске ~0,1 г $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)\text{OH}]\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, полученного по методике [4], добавляли 12 мл 3 М HNO_3 , нагревали раствор до кипения и кипятили в течение получаса. Окраска раствора при этом постепенно меняется с желто-коричневой на красную. После охлаждения и частичного испарения раствора при комнатной температуре из раствора выделялись оранжево-коричневые уплощенные призмы комплекса $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$, пригодные для проведения РСА.

2. Навеску ~0,1 г $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, полученного как описано в [5], растворяли в 1,5 мл воды, затем добавляли 1,5 мл 16,6 М HNO_3 . Выделение мелкокристаллического оранжево-коричневого осадка начиналось практически сразу после добавления кислоты. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких часов. Выпавший осадок отфильтровывали на воронке с пористым стеклянным фильтром (40 пор), промывали ~1 мл этанола и эфира, сушили в токе воздуха. Выход $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ составляет 60—65 %.

* E-mail: eva@che.nsk.su

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Стехиометрическая формула	$H_{11}ClN_6O_8Ru$
Молекулярный вес	359,67
Температура, К	150(2)
Длина волны, Å	0,71073
Сингония	Моноклиная
Пространственная группа	Cc
Параметры ячейки: a, b, c , Å	13,7924(4), 6,9114(2), 12,3577(4)
α, β, γ , град.	90, 111,863(1), 90
Объем, Å ³	1093,27(6)
Z	4
Плотность (расчетная), г/см ³	2,185
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	1,721
$F(000)$	712
Размер кристалла, мм	0,18 × 0,12 × 0,10
Диапазон сбора данных по θ , град.	от 3,35 до 32,56
Диапазон h, k, l	$-20 \leq h \leq 14, -7 \leq k \leq 10, -15 \leq l \leq 18$
Число измеренных рефлексов	5424
Число независимых рефлексов	3415 [$R(int) = 0,0133$]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$, %	99,3
Макс. / мин. пропускание	0,8468 / 0,7470
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число рефлексов / огр. / параметров	3415 / 2 / 155
S -фактор по F^2	1,031
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0190, wR2 = 0,0500$
R -фактор (все данные)	$R1 = 0,0194, wR2 = 0,0502$
Параметр абсолютности структуры	0,80(2)
Макс. / мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,786 / -0,542

ИК спектры поликристаллических образцов в таблетках КВг записывали на спектрофотометре SPECORD IR-75 в области 3800—400 см⁻¹.

Рентгенографическое исследование измельченных кристаллов проведено на дифрактометре ДРОН-РМ4 ($R = 192$ мм, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). Образцы наносили тонким слоем на гладкую сторону стандартной кварцевой кюветы. Все обнаруженные на дифрактограммах рефлексы были проиндексированы по параметрам элементарной моноклиной ячейки, измеренным на отобранном монокристалле, что свидетельствует об однофазности продуктов.

РСА монокристалла проведен на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Структура решена прямым методом, атомы водорода частично найдены из разностного синтеза, частично заданы геометрически в идеализированных позициях. Уточнение проведено в анизотропном (изотропном для H) приближении. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [6]. Кристаллографические характеристики, основные параметры эксперимента и уточнения структуры представлены в табл. 1, координаты неводородных атомов и величины эквивалентных тепловых колебаний — в табл. 2.

Описание кристаллической структуры. Кристаллическая структура относится к островному типу, построена из комплексных катионов $[RuNO(NH_3)_3Cl(H_2O)]^{2+}$ и внешнесферных анионов NO_3^- (рис. 1). Длины валентных связей и валентные углы представлены в табл. 3. ИК спектр комплекса содержит полосы (см⁻¹): 3274 с, 3198 с ($\nu NH_3, \nu H_2O$), 1914 ос (νNO), 1600 ср ш, 1581 ср ($\delta H_2O, \delta_d NH_3$), 1396 с, 1356 с, 1313 с ($\nu_3 NO_3^{внешн}, \delta_s NH_3$), 1049 ср ($\nu_1 NO_3^{внешн}$), 851 ср

Т а б л и ц а 2

Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2)

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ru(1)	0,35275(1)	0,13782(2)	0,04566(1)	0,01321(4)	O(15)	0,5535(2)	0,6103(3)	0,0414(2)	0,0273(4)
Cl(1)	0,4513(1)	0,1533(1)	-0,0758(1)	0,0225(2)	O(16)	0,4051(2)	0,6590(3)	-0,1005(2)	0,0249(4)
N(11)	0,2077(2)	0,6671(4)	0,1800(2)	0,0176(5)	N	0,2646(2)	-0,0279(3)	-0,0416(2)	0,0177(5)
O(11)	0,2679(2)	0,6854(3)	0,1264(2)	0,0278(4)	O	0,2073(2)	-0,1359(3)	-0,1033(2)	0,0251(4)
O(12)	0,1801(2)	0,8123(3)	0,2219(2)	0,0237(3)	N(1)	0,2848(2)	0,1528(3)	0,1709(2)	0,0178(5)
O(13)	0,1747(2)	0,5026(3)	0,1934(2)	0,0269(4)	N(3)	0,4552(2)	-0,0740(4)	0,1487(2)	0,0199(5)
N(12)	0,5026(2)	0,6511(3)	-0,0631(2)	0,0179(5)	N(2)	0,2634(3)	0,3769(3)	-0,0395(3)	0,0176(6)
O(14)	0,5505(2)	0,6860(3)	-0,1301(2)	0,0258(4)	O(1W)	0,4521(2)	0,3466(4)	0,1446(3)	0,0198(5)

($\rho_r\text{NH}_3$), 823 см ($\rho_r\text{NH}_3$, $\nu_2\text{NO}_3^{\text{внешн}}$), 772 см (?), 726 см, 702 см ($\nu_4\text{NO}_3^{\text{внешн}}$), 621 см ($\nu\text{Ru—NO}$), 605 см ($\delta\text{Ru—NO}$), 504 см, 481 см ($\nu\text{Ru—NH}_3$). Спектр хорошо согласуется со спектрами других триамминовых комплексов нитрозорутения [4, 5, 7].

Координационный полиэдр рутения — слегка искаженный октаэдр, в экваториальной плоскости которого находятся три молекулы аммиака и координированный хлорид-ион. Расстояния Ru—N, лежащие в узком интервале 2,089—2,102 (ср. 2,095) \AA , и Ru—Cl (2,373 \AA) согласуются с результатами исследований других аммиохлоридов нитрозорутения [5, 8—10]. Нитрогруппа и молекула воды занимают аксиальные позиции. Длина связи Ru—O(W) (2,051 \AA) и геометрия фрагмента Ru—NO (1,726, 1,146 \AA и 177,1°) обычны для аминоккомплексов рутения, содержащих *транс*-координату $\text{H}_2\text{O—Ru—NO}$ [5, 9—11]. Отклонения валентных углов от 90° на атоме Ru не превышают 6,8°. Атом Ru смещен из экваториальной плоскости в сторону NO-группы на 0,16 \AA .

В структуре имеются два кристаллографически независимых внешнесферных аниона NO_3^- , средние значения длин связей N—O и валентных углов O—N—O в них имеют оценки 1,253 \AA и 120°. Угол между нормальными к плоскостям двух независимых анионов составляет 86,1°.

Проекция структуры вдоль направления Y приведена на рис. 2. Каждый комплексный катион в структуре окружен восемью нитрат-анионами, расстояния Ru...N находятся в интервале 4,411÷4,735 \AA . Расстояния Ru...Ru в структуре имеют минимальные оценки 6,466 \AA . В кристаллах структурные фрагменты связаны водородными связями. Координированная молекула воды образует две связи Ow—H...O с атомами кислорода нитрат-аниона (N12) — 2,61 и 2,87 \AA .

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния d , \AA и валентные углы ω , град.

Расстояние	d	Расстояние	d	Расстояние	d
Ru(1)—O(1W)	2,051(2)	Ru(1)—Cl(1)	2,373(1)	N(12)—O(16)	1,249(3)
Ru(1)—N(1)	2,089(3)	N(11)—O(11)	1,246(3)	N(12)—O(15)	1,250(3)
Ru(1)—N(2)	2,095(3)	N(11)—O(12)	1,252(3)	N(12)—O(14)	1,261(4)
Ru(1)—N(3)	2,102(3)	N(11)—O(13)	1,258(3)	N—O	1,146(3)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
N—Ru(1)—N(1)	95,2(1)	N(1)—Ru(1)—N(3)	88,4(1)	O(11)—N(11)—O(12)	120,2(3)
O(1W)—Ru(1)—N(1)	84,7(1)	N(2)—Ru(1)—N(3)	172,0(1)	O(11)—N(11)—O(13)	120,5(3)
N—Ru(1)—N(2)	93,7(1)	N—Ru(1)—Cl(1)	94,1(1)	O(12)—N(11)—O(13)	119,3(3)
O(1W)—Ru(1)—N(2)	83,2(1)	O(1W)—Ru(1)—Cl(1)	86,2(1)	O(16)—N(12)—O(15)	120,3(3)
N(1)—Ru(1)—N(2)	89,5(1)	N(1)—Ru(1)—Cl(1)	170,7(1)	O(16)—N(12)—O(14)	120,3(3)
N—Ru(1)—N(3)	94,3(1)	N(2)—Ru(1)—Cl(1)	90,8(1)	O(15)—N(12)—O(14)	119,4(3)
O(1W)—Ru(1)—N(3)	88,9(1)	N(3)—Ru(1)—Cl(1)	90,0(1)	O—N—Ru(1)	177,1(2)

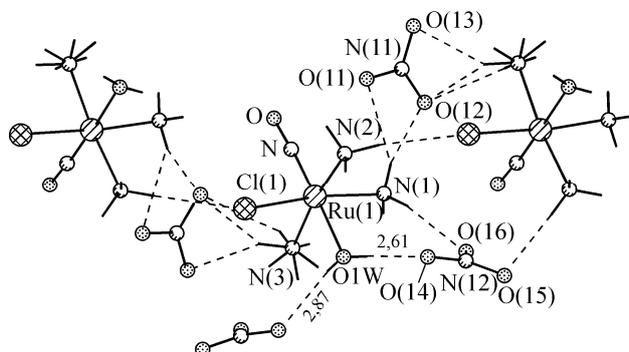


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ с нумерацией атомов и водородными связями

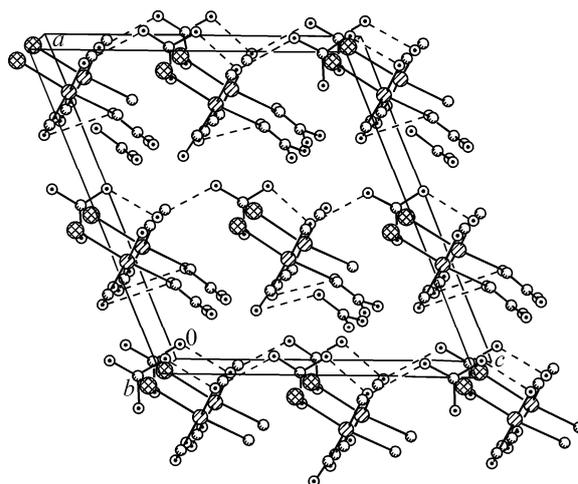


Рис. 2. Проекция структуры $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ вдоль оси Y

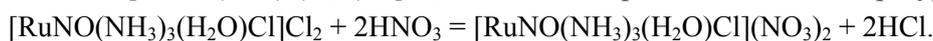
Аммиачные группы комплексного катиона участвуют в многочисленных связях $\text{N}\cdots\text{O}$ и $\text{N}\cdots\text{Cl}$ с кратчайшими оценками длин связей 2,91 и 3,17 Å.

Таким образом, кипячение раствора $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)\text{OH}]\text{Cl}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в 3 М HNO_3 приводит к удалению координированной нитрогруппы, протонированию гидроксогруппы и вхождению внешнесферного хлорид-иона во внутреннюю сферу комплексного катиона. Координации нитрат-иона в ходе этого процесса не происходит, а продуктом реакции является комплекс $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$:



Одним из важнейших результатов работы является вывод о том, что наличие хлорид-ионов в разбавленных азотнокислых растворах нитрозокомплексов рутения препятствует координации нитрат-иона и приводит к образованию нитрозохлорокомплексов рутения.

Полученная в ходе проведенных исследований комплексная соль может быть синтезирована и по более простой методике, суть которой сводится к обмену внешнесферными анионами при взаимодействии $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ с 8 М HNO_3 при комнатной температуре:



Авторы выражают благодарность Н.И. Алферовой за регистрацию ИК спектров, Н.В. Куратьевой и И.В. Королькову за помощь при проведении рентгеновских исследований.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект 102-59-06).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolarik Z., Renard E.V. // *Platinum Metals Review*. – 2003. – **47**, N 2. – P. 74.
2. Forsterling H.U. // *ZFI-Mitteilungen Leipzig*. – 1983. – N 82. – S. 5.
3. Mun C., Cantrel L., Madic C. // *Nuclear Technology*. – 2006. – **156**, N 3. – P. 332.
4. Емельянов В.А., Громиллов С.А., Байдина И.А. // *Журн. структур. химии*. – 2004. – **45**, № 5. – С. 923.
5. Емельянов В.А., Громиллов С.А., Байдина И.А. и др. // Там же. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1242.
6. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-1. – Germany, University of Göttingen, 1997.
7. Синицын Н.М., Светлов А.А., Брыкова Н.В. // *Координац. химия*. – 1977. – **3**, № 4. – С. 593.
8. Саломов А.С., Парпиев Н.А., Шарипов Х.Т. и др. // *Журн. неорган. химии*. – 1984. – **29**, № 10. – С. 2608.
9. Emel'yanov V.A., Baidina I.A., Il'in M.A., Gromilov S.A. // *Журн. структур. химии*. – 2006. – **47**, № 2. – С. 385.
10. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. // Там же. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1128 – 1136.
11. Emel'yanov V.A., Virovets A.V., Baidina I.A. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2001. – **4**, N 1. – P. 33 – 35.